

10 / 507073

PCT/JP03/02861

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

60 SEP 2004

11.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-065662

[ST.10/C]:

[JP2002-065662]

出 願 人

Applicant(s):

科学技術振興事業団

REC'D 05 MAY 2003

WIPO PCT

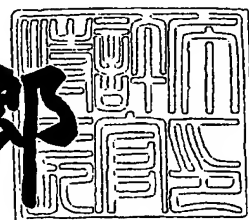
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026520

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP02103-NT

【提出日】 平成14年 3月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07F 15/00  
B01J 31/30

【発明の名称】 高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒並びに  
これを用いた有機合成反応方法

【請求項の数】 12

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区猿樂町 1 - 6 - 6 - 7 0 2  
【氏名】 小林 修

【特許出願人】  
【識別番号】 396020800  
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】  
【識別番号】 100093230  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西澤 利夫  
【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009911  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0013341

【プルーフの要否】 要

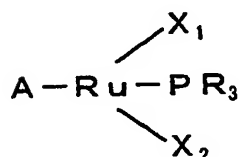
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒並びにこれを用いた有機合成反応方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式

【化1】



(式中のAは、その側鎖の芳香族環がRuに配位している有機高分子を示し、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は、各々、同一または別異にハロゲン原子を示し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)

で表わされる錯体であることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体。

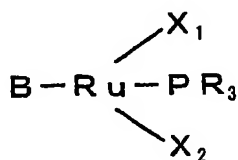
【請求項2】 炭化水素基は、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項1の高分子固定化アレンルテニウム錯体。

【請求項3】 側鎖の芳香族環がベンゼン環であることを特徴とする請求項1または2の高分子固定化アレンルテニウム錯体。

【請求項4】 有機高分子がポリスチレンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの高分子固定化アレンルテニウム錯体。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかの高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法であって、次式

【化2】



(式中のBは、芳香族環がRuに配位している芳香族化合物を示し、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>並びにRは前記のものを示す)

で表わされる錯体モノマーを、側鎖に芳香族環を有する有機高分子：Aと配位子交換反応させることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし4のいずれかの高分子固定化アレンルテニウム錯体が活性成分とされていることを特徴とする有機合成反応用の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

【請求項7】 ホスフィン化合物と調製されていることを特徴とする請求項6の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

【請求項8】  $MPF_6$  (Mは一価のカチオンを示す) と調製されていることを特徴とする請求項7の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

【請求項9】 アルキニルアルコール化合物と調製されていることを特徴とする請求項8の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

【請求項10】 請求項6ないし9のいずれかの触媒の存在下にオレフィン化合物の閉環メタセシス反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法。

【請求項11】 請求項6または7の触媒の存在下にカルボニル基の還元反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法。

【請求項12】 請求項6ないし8のいずれかの触媒の存在下にアセチレン基の炭素-炭素付加反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法。

# 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒並びにこれを用いた有機合成反応方法に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術と発明の課題】

従来より、芳香族環がRuに配位したアレンルテニウム錯体は、様々な有機合成反応のための触媒前駆体となり得ることが知られている。しかしながら、アレンルテニウム錯体より調製された反応用触媒は、空気や湿気との接触によって劣化し、多くの場合その回収も困難であるという問題を有している。

## 【0003】

そこで、このような問題に対処するものとして高分子に固定化した触媒とすることが検討されてきている。だが、これまでのところ、高分子に固定化するための方法は実地的なものとして確立されておらず、また試作された高分子固定化触媒はその触媒活性が低く、適用可能な反応も限られているという大きな問題が解決されないでいた。

## 【0004】

そこで、この出願の発明は以上のとおりの従来の問題点を抜本的に解消し、簡便な方法で製造することができ、安定でかつ回収も容易であり、しかも高い触媒活性を実現して、各種の有機合成反応への適用も可能とされる、新しい高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒、並びにこれを用いたオレフィン化合物の閉環メタセシス反応やカルボニル基の還元反応等の新しい有機合成反応方法を提供することを課題としている。

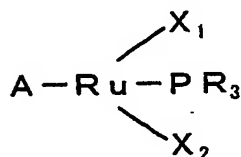
## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、次式

## 【0006】

## 【化3】



## 【0007】

(式中のAは、その側鎖の芳香族環がRuに配位している有機高分子を示し、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は、各々、同一または別異にハロゲン原子を示し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)

で表わされる錯体であることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体を提供する。

## 【0008】

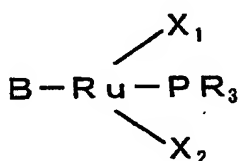
また、第2には、炭化水素基は、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基であることを特徴とする上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体を、第3には、側鎖の芳香族環がベンゼン環であることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体を、第4には、有機高分子がポリスチレンであることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体を提供する。

## 【0009】

そして、この出願の発明は、第5には、上記第1ないし第4のいずれかの発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法であって、次式

## 【0010】

## 【化4】



## 【0011】

(式中のBは、芳香族環がRuに配位している芳香族化合物を示し、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>並びにRは前記のものを示す)

で表わされる錯体モノマーを、側鎖に芳香族環を有する有機高分子：Aと配位子交換反応させることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法を提供する。

## 【0012】

さらに、この出願の発明は、第6には、上記第1ないし第4のいずれかの発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体が活性成分とされていることを特徴とする有機合成反応用の高分子固定化アレンルテニウム触媒を提供し、第7には、ホスフィン化合物と調製されていることを特徴とする上記の高分子固定化アレンルテニウム触媒を、第8には、MPF<sub>6</sub> (Mは一価のカチオンを示す) と調製されていることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム触媒を、第9には、アルキニルアルコール化合物と調製されていることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム触媒を提供する。

## 【0013】

第10には、この出願の発明は、第6ないし第9のいずれかの発明の触媒の存在下にオレフィン化合物の閉環メタセシス反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法を提供し、第11には、第6または第7の発明の触媒の存在下にカルボニル基の還元反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法を、第12には、第6ないし第8のいずれかの発明の触媒の存在下にアセチレン基の炭素-炭素付加反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法を提供する。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

## 【0015】

まず、この出願の発明により提供される高分子固定化アレンルテニウム錯体は前記のとおり的一般式で表わされるものであるが、有機高分子：Aの側鎖の芳香族環はRu（ルテニウム）に配位し、ハロゲン原子： $X_1$ および $X_2$ とともに、ホスフィン基： $PR_3$ がRuに結合している。この構造において、ホスフィン基を構成するRは置換基を有していてもよい炭化水素基であって、この炭化水素基としては、脂肪族、脂環式、そして芳香族、さらには複素環の各種のものが考慮される。なかでも、炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等の脂環式の炭化水素、あるいはフェニル基等の芳香族炭化水素基が好適なものとして考慮される。これらの炭化水素基は、高分子への固定化反応や、触媒としての適用を阻害しない限り各種の置換基を有していてもよい。たとえば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリール基等の炭化水素基やアルコキシ基、ハロゲン原子、エステル基等の置換基である。

## 【0016】

ホスフィン基： $PR_3$ を構成する炭化水素基Rの各々は、以上のとおりのものから選択される同一または別異のものであってよい。

## 【0017】

ハロゲン原子 $X_1$ および $X_2$ としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のう

ちの各種のものであってよく、各々、同一でも、あるいは別異のものでよい。

## 【0018】

Ru (ルテニウム) に側鎖の芳香族環が配位する有機高分子：A については特にその種類は限定されないが、なかでも、側鎖の芳香族環はベンゼン環であるものが好ましい。このような有機高分子の代表的なものとしては、汎用で入手しやすいポリスチレンがある。もちろん高分子の主鎖は炭素鎖構造だけでなく、エーテル結合やエステル結合、さらにはアミノ結合、アミド結合等を適宜に介在させていてもよい。

## 【0019】

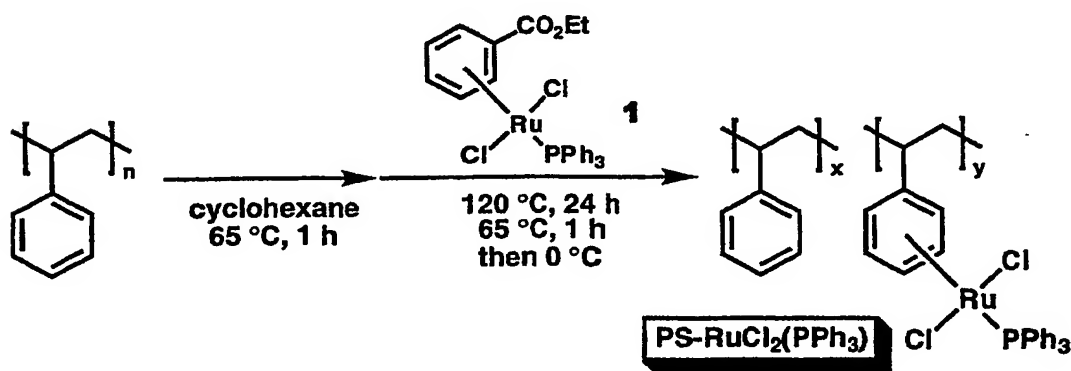
たとえば以上のようなこの出願の発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体は、前記のとおり、錯体モノマーと有機高分子：A との配位子交換反応によって製造することができる。より実際的には、この配位子交換反応は、この出願の発明者らも提案しているマイクロカプセル化反応方法に沿って実施するのが好適である。

## 【0020】

たとえば、有機高分子としてのポリスチレンに配位固定化した  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  錯体の製造に際しては、次式のとおり、溶媒シクロヘキサン中において、モノマー錯体を反応させることで、高分子ポリスチレン固定化  $\text{PS-RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  錯体を得られる。

## 【0021】

## 【化5】



## 【0022】



この出願の発明によって提供される上記のとおり的高分子固定化アレンルテニウム錯体は、そのもの自身が触媒として、あるいは他の活性補助成分や助触媒、反応促進剤との混合、もしくは加熱等による調製された触媒組成物として、各種の有機合成反応に効果的に用いられる。触媒として高活性であるだけでなく、高分子に固定された触媒として再利用でき、再利用の段階でも高い触媒活性を発現することができる。

## 【 0 0 2 3 】

すなわち、上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体が活性成分とされている触媒もしくはこれが調製された触媒組成物である。触媒組成物としては、たとえば各種のホスフィン化合物との、あるいは $M P F_6$  ( $M$ は一価のカチオンを示す) との、さらにはアルコール化合物やアミン化合物、アルケン化合物、アルキニレン化合物等との調製物である。

## 【 0 0 2 4 】

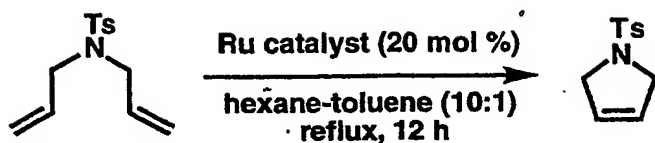
特に有用な有機合成反応としては、オレフィン化合物の閉環メタセシス反応がある。この反応は、オレフィン結合部位を少なくとも2個所有する化合物を閉環する反応として、各種の医薬品、農薬、香料、化粧料、ポリマー原料等の合成にとって重要な単位反応の一つとなるものである。

## 【 0 0 2 5 】

この閉環メタセシス反応の場合には、たとえば、上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体と、ホスフィン化合物、アセチレン結合を有しているアルキニルアルコール化合物、さらには $N a P F_6$ 等との組成物として調製された触媒が有効なものとして例示される。たとえば、実施例としても後述しているように、次式の反応によって、5員複素環化合物を75%の収率で合成可能とし、2回目の再利用触媒によって、収率81%、3回目の再利用触媒によって、収率98%という極めて優れた反応成績で閉環メタセシス反応を実現可能としている。

## 【 0 0 2 6 】

【化 6】



【0027】

また、上記のこの出願の発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体は、カルボニル基の還元によるアルコールの合成や、アセチレン基の炭素-炭素付加反応等においても高活性で、再利用可能な触媒を構成する。

【0028】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。  
もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

【0029】

【実施例】

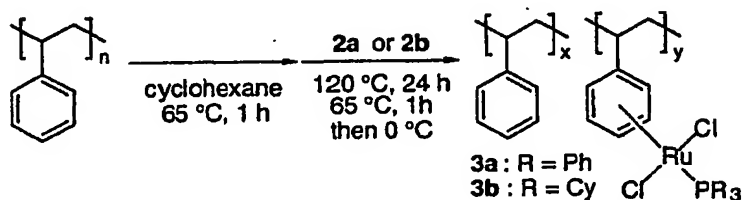
<実施例 1>

高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造

次式

【0030】

【化 7】



【0031】

の反応式に沿うものとして、高分子固定化アレンルテニウム錯体 (3 a) (3 b) を製造した。

【003.2】

① Synthesis of  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})(\eta^1\text{-PPh}_3)\text{Cl}_2]$

(2a)

ルテニウム二量体 (1) :  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}_2]_2$  (0.394 g, 0.61 mmol) のジクロロメタン溶液 (14.5 ml) にトリフェニルホスフィン (0.321 g, 1.22 mmol) を加え、室温で30分間攪拌した。

【0033】

エタノールを添加して沈澱を生成させた。この沈澱として、ルテニウム錯体 (2a) を定量的に得た (0.715 g, 1.22 mmol)。

【0034】

このものの同定分析値は次のとおりである。

【0035】

【表1】

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})(\eta^1\text{-PPh}_3)\text{Cl}_2]$  (2a)  $^1\text{H}$

NMR  $\delta$  = 1.41 (t, 3H,  $J$  = 7.1 Hz), 4.43 (q, 2H,  $J$  = 7.1 Hz), 5.08 (t, 2H,  $J$  = 5.9 Hz), 5.28-5.33 (m, 1H), 6.44 (d, 2H,  $J$  = 6.1 Hz), 7.35-7.50 (m, 9H), 7.70-7.90 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 14.5, 62.6, 85.09, 85.11, 88.6, 95.31, 95.33, 128.1, 128.2, 130.59, 130.62, 132.5, 133.0, 134.1, 134.2, 163.8;  $^{31}\text{P}$  NMR  $\delta$  = 25.8.

【0036】

② Synthesis of  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})(\eta^1\text{-PCy}_3)\text{Cl}_2]$  (2b)

トリフェニルホスフィンに代えてトリシクロヘキシルホスフィンを用いることで、上記①と同様にしてルテニウム錯体 (2b) を得た。

【0037】

③ 高分子固定化アレンルテニウム錯体 (3a) の合成

ポリスチレン (5.00 g) をシクロヘキサン (100 ml) に65℃の温度で溶解した。この溶液に、上記のルテニウム錯体 (2a) (0.20 g) を添加し、まず120℃の温度で24時間攪拌し、次いで65℃の温度で1時間攪拌した。

【0038】

この過程での配位子交換反応はTLCによりモニターした。ルテニウム錯体 (2a) が消失し、エチルベンゾエートが現われた。

【0039】

反応混合物を徐々に0℃に冷却した。相分離が生じた。

【0040】

ヘキサン (100 ml) を添加し、室温に12時間置いた。アセトニトリルで数回洗浄し、室温で24時間乾燥することで、高分子固定化アレンルテニウム錯体:  $\text{PS-RuCl}_2(\text{PPh}_3)$  (3a) を得た。98%のルテニウム金属が担持されていることが蛍光X線分析により確認された。また、この錯体の同定は、 $^{31}\text{P}$  SR-MASNMR  $\delta = 25.7$  ( $\text{PPh}_3$ ) によって行った。

【0041】

#### ④ 高分子固定化アレンルテニウム錯体 (3b) の合成

錯体 (2b) を用いて、上記③と同様にして高分子固定化アレンルテニウム錯体:  $\text{PS-RuCl}_2(\text{PCy}_3)$  (3b) を得た。

$^{31}\text{P}$  SR-MASNMR  $\delta = 28.5$  ( $\text{PCy}_3$ ) である。

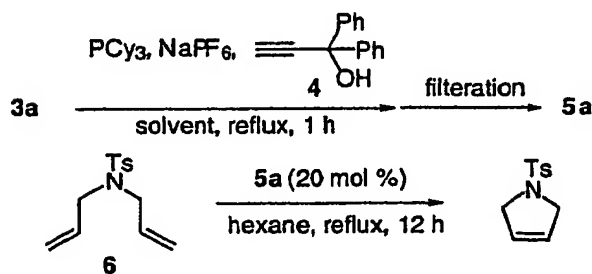
#### <実施例2>

##### 閉環メタセシス反応 (RCM)

次の反応式

【0042】

【化8】



【0043】

に従って、N, N-ジアリル-p-トルエンスルホンアミド (6) の閉環メタセ

シス反応を行った。

【0044】

① 触媒の調製

上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体： $PS-RuCl_2(PPh_3)$  (3a) (0.058 mmol/g、689 mg、0.04 mmol) と、トリシクロヘキシルホスフィン： $PCy_3$  (11.2 mg、0.04 mmol)、1,1-ジフェニル-2-プロピノール (4) (8.3 mg、0.04 mmol) および  $NaPF_6$  (6.7 mg、0.04 mmol) をイソプロパノール-ヘキサン (1:10、10 ml) の混合溶媒に混合し、1時間還流条件下に攪拌した。

【0045】

生成した活性化ルテニウム触媒 (5a) を濾別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄し、次いで減圧下に乾燥した。

【0046】

② 閉環メタセシス反応

N, N-ジアリル-p-トルエンスルホンアミド (6) (50.3 mg、0.20 mmol) のヘキサン-トルエン (10:1、10 ml) 混合液と、上記①による活性化ルテニウム触媒 (5a) とを室温で混合し、次いで、還流条件下に12時間攪拌した。

【0047】

濾別後にエタノールおよびヘキサンで洗浄し、濾液を減圧濃縮した。ルテニウム金属が混入していないことを蛍光X線分析により確認した。粗生成物はシリカゲルクロマト処理した。

【0048】

N-tosyl-2, 5-ジヒドロピロール (33.5 mg、75%収率) を得た。

【0049】

このものの同定値は次のとおりであった。

【0050】

## 【表 2】

*N*-Tosyl-2,5-dihydropyrrole.  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 2.43 (s, 3H), 4.11 (s, 4H), 5.65 (s, 2H), 7.32 (d, 2H,  $J$  = 8.2 Hz), 7.72 (d, 2H,  $J$  = 8.2 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 21.4, 54.8, 125.4, 127.3, 129.7, 134.1, 143.4.

## 【0051】

また、回収された触媒 (0.04 mmol) は、 $\text{PCy}_3$  (11.2 mg, 0.04 mmol) および 1, 1-ジフェニル-2-プロピノール (4) (8.3 mg, 0.04 mmol) と、イソプロパノール-ヘキサン (1:10, 10 ml) 中において混合し、1時間、還流下に攪拌した。次いで  $\text{NaPF}_6$  (6.7 mg, 0.04 mmol) を添加し、さらに12時間室温で攪拌した。

## 【0052】

濾別、およびエタノールとヘキサンとによる洗浄、減圧乾燥の後に、再生された活性化触媒 (5a) を得た。

## 【0053】

このように再生された活性化触媒 (5a) を利用することによって、上記の閉環メタセシス反応での収率は、2回目の使用時に81%、3回目で使用時に98%という優れた結果が得られた。

## &lt;実施例 3&gt;

実施例 2 において、活性化ルテニウム触媒 (5a) に代えて、高分子固定化ルテニウム錯体 (3b) を用いて同様に調製した活性化ルテニウム触媒 (5b) を用いて閉環メタセシス反応を行った。

## 【0054】

*N*-tosyl-2, 5-ジヒドロピロールの収率は49%であった。

## 【0055】

次いで回収された触媒を再生したところ、2回目の反応では収率72%であり、3回目の反応では収率77%であった。

## &lt;実施例 4&gt;

実施例 2 において、活性化ルテニウム触媒 (5a) に代えて、 $\text{NaPF}_6$  を用

いないで調製した触媒で閉環メタセシス反応を行ったところ、N-tosyl-2,5-ジヒドロピロールの収率は40%であった。

【0056】

これを再生した2回目の反応では、収率は72%であった。

<実施例5>

閉環メタセシス反応 (RCM)

実施例2と同様にして、活性化ルテニウム触媒 (5a) を20mol%の割合で使用し、ヘキサントルエン (10:1) 溶媒中において、還流条件下、12時間の反応を、各種のオレフィン化合物の場合について行った。

【0057】

その結果を次に示した。

【0058】

【表3】

entry	substrate	product	yield (%)
1			98
2			92
3			72
4			66
5			82

【0059】

生成物の同定値は次のとおりである。

【0060】

## 【表 4】

**Methyl (DL)-N-Tosyl-4,5-didehydropipecolate.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 2.42 (s, 3H), 2.52-2.57 (m, 2H), 3.49 (s, 3H), 3.78-3.90 (s, 1H), 4.02-4.16 (m, 1H), 4.87 (t, 1H,  $J$  = 4.3 Hz), 5.58-5.70 (m, 2H), 7.29 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz), 7.68 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 21.4, 27.7, 42.0, 52.0, 52.5, 122.2, 123.3, 127.1, 129.4, 136.1, 143.3, 170.8.

**N-Tosyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 2.18-2.24 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 3.17 (t, 2H,  $J$  = 5.7 Hz), 3.57 (t, 2H,  $J$  = 2.6 Hz), 5.57-5.66 (m, 1H), 5.71-5.80 (m, 1H), 7.32 (d, 2H,  $J$  = 8.1 Hz), 7.67 (d, 2H,  $J$  = 8.1 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 21.5, 25.2, 42.6, 44.7, 122.7, 125.0, 127.6, 130.0, 133.2, 143.4.

**Diethyl 3-cyclopentene-1,1-dicarboxylate.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.16 (t, 6H,  $J$  = 7.1 Hz), 3.01 (s, 4H), 4.20 (q, 4H,  $J$  = 7.1 Hz), 5.61 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 14.0, 40.8, 58.8, 61.5, 127.8, 172.2.

**2-Phenyl-2,5-dihydrofuran.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 4.77 (dddd, 1H,  $J$  = 1.7, 2.4, 4.1, 12.9 Hz), 4.88 (ddt, 1H,  $J$  = 2.0, 6.1, 12.9 Hz), 5.77-5.82 (m, 1H), 5.87-5.92 (m, 1H), 6.02-6.06 (m, 1H), 7.65-7.38 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 75.8, 87.9, 126.4, 126.6, 127.8, 128.5, 129.9, 142.0.

**3-Methyl-N-tosyl-1,5-dihydropyrrol-2-one.**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.79-1.84 (m, 3H), 2.43 (s, 3H), 4.33-4.38 (m, 2H), 6.85-6.90 (m, 1H), 7.33 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz), 7.96 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 10.8, 21.6, 50.1, 127.9, 129.7, 134.9, 135.3, 139.2, 145.0, 169.2.

【 0 0 6 1 】

## &lt;実施例 6&gt;

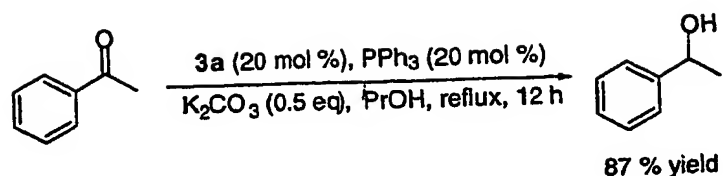
カルボニル基の還元反応

次の反応式

【 0 0 6 2 】



## 【化 9】



## 【0063】

に従って、アセトフェノンの還元反応を行った。

## 【0064】

すなわち、実施例1において製造した高分子固定化アレンルテニウム錯体： $\text{P S-RuCl}_2(\text{PPh}_3)$  (3a) (44.3 mg、0.17 mmol) と、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (58.1 mg、0.42 mmol) およびトリフェニルホスフィン (44.3 mg、0.17 mmol) を、アセトフェノン (101.4 mg、0.84 mmol) のイソプロパノール (8.4 ml) 溶液に室温で添加混合し、次いで12時間、還流条件下に攪拌した。

## 【0065】

濾別およびエタノールとヘキサンとによる洗浄、濾液の減圧濃縮の操作の後に、シリカゲルクロマト精製して、1-フェニルエタノール (89.3 mg、87%収率) を得た。

## 【0066】

このものの同定値は次のとおりである。

## 【0067】

## 【表 5】

**1-Phenylethanol.**  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  = 1.46 (d, 3H,  $J$  = 6.4 Hz), 2.20 (s, 1H), 4.84 (q, 1H,  $J$  = 6.4 Hz), 7.20-7.37 (m, 5H);  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  = 25.1, 70.3, 125.3, 127.4, 128.4, 145.8.

## 【0068】

同様に、アセトフェノン以外の各種のケトン化合物やアルデヒド化合物についても還元反応を行った。60～90%の高い反応収率で、対応するアルコール化合物を得た。

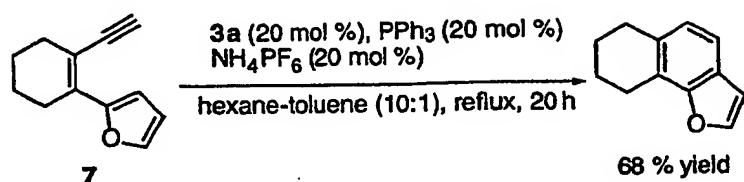
<実施例 7>

アルキル化合物の環化反応

次の反応式

【0069】

【化10】



【0070】

に従って、ジエニルアルキンの環化付加反応を行った。

【0071】

すなわち、実施例 1 において製造した高分子固定化アレンルテニウム錯体：P  
S-RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) (3a) (0.058 mmol/g、689 mg、0.  
.04 mmol) を、トリフェニルホスフィン (10.5 mg、0.04 mmol)  
および NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (6.5 mg、0.04 mmol) とともに、2-エチニ  
ル-1-(2-フリル)シクロヘキセン (7) (34.3 mg、0.20 mmol)  
のヘキサン-トルエン (10:1、10 ml) 溶液に室温で混合し、20 時  
間、環流条件下に攪拌した。

【0072】

濾別およびエタノールとヘキサンでの洗浄、濾液の減圧濃縮の後に、シリカゲ  
ルクロマト精製した。これによって、6, 7, 8, 9-テトラヒドロナフト [1  
, 2-6] フラン (23.4 mg、68% 収率) を得た。

【0073】

このものの同定値は次のとおりである。

【0074】

## 【表 6】

6,7,8,9-Tetrahydronaphtho[1,2-*b*]furan.  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.76-1.79 (m, 4H), 2.87 (t, 2H,  $J$  = 5.6 Hz), 2.98 (t, 2H,  $J$  = 5.6 Hz), 6.70 (d, 1H,  $J$  = 2.0 Hz), 6.97 (d, 1H,  $J$  = 7.9 Hz), 7.32 (d, 1H,  $J$  = 7.9 Hz), 7.56 (d, 1H,  $J$  = 2.0 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 22.4, 22.7, 23.3, 106.6, 117.8, 121.1, 124.1, 133.3, 144.0, 153.7.

## 【0 0 7 5】

## 【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、簡便な方法で製造することができ、安定でかつ回収も容易であり、しかも高い触媒活性を実現して、各種の有機合成反応への適用も可能とされる、新しい高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒、並びにこれを用いたオレフィン化合物の開環メタセシス反応やカルボニル基の還元反応等の新しい有機合成反応方法を提供することができる。

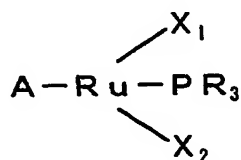
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡便な方法で製造することができ、安定でかつ回収も容易であり、しかも高い触媒活性を実現して、各種の有機合成反応への適用も可能とされる、新しい高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒、並びにこれを用いたオレフィン化合物の開環メタセシス反応やカルボニル基の還元反応等の新しい有機合成反応方法を提供する。

【解決手段】 次式

【化 1】



(式中のAは、その側鎖の芳香族環がRuに配位している有機高分子を示し、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は、各々、同一または別異にハロゲン原子を示し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)

で表わされる高分子固定化アレンルテニウム錯体とし、これを触媒とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**